

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-117418

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

技術表示箇所

(51)Int. Cl.⁵

C08J 5/18

B01J 27/06

27/10

27/24

31/04

識別記号

CEV

庁内整理番号

9267-4F

FI

審査請求 有 発明の数 1

(全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-54146
(62)分割の表示 特願昭58-501804の分割
(22)出願日 昭和58年(1983)4月20日

(31)優先権主張番号 375468
(32)優先日 1982年5月6日
(33)優先権主張国 米国 (US)

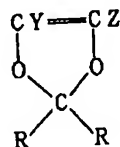
(71)出願人 591009082
イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・ア
ンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州19898ウイル
ミントン・マーケットストリート1007
(72)発明者 スクワイア, エドワード・ヌーナン
アメリカ合衆国ペンシルベニア州19342グ
レンミルズ・アールディー2・ポストオフ
イスボックス120
(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54)【発明の名称】フルオロジオキソールのポリマーの自己支持性フィルム

(57)【要約】

【構成】 次の式

【化1】



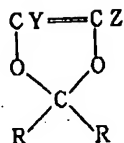
式中、Yは水素または塩素であり、Zは水素、フッ素または塩素であり、そしてRはフッ素またはトリフルオロメチル基である、を有するフルオロジオキソールのポリマーであって、前記ポリマーはホモポリマー、テトラフルオロエチレンとのコポリマー、またはテトラフルオロエチレンおよびフッ化ビニリデンとのターポリマーであり、ただしYおよびZの少なくとも一方が塩素であるとき、前記ポリマーはホモポリマーではない、前記フルオロジオキソールのポリマーの自己支持性フィルム。

【効果】 新規なフルオロジオキソールのポリマーの自己支持性フィルムを与える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の式

【化1】



式中、Yは水素または塩素であり、Zは水素、フッ素または塩素であり、そしてRはフッ素またはトリフルオロメチル基である、を有するフルオロジオキソールのポリマーであって、前記ポリマーはホモポリマー、テトラフルオロエチレンとのコポリマー、またはテトラフルオロエチレンおよびフッ化ビニリデンとのターポリマーであり、ただしYおよびZの少なくとも一方が塩素であるとき、前記ポリマーはホモポリマーではない、前記フルオロジオキソールのポリマーの自己支持性フィルム。

【請求項2】 フルオロジオキソールのポリマーがフルオロジオキソールとテトラフルオロエチレンとの結晶質コポリマーである請求項1記載の自己支持性フィルム。

【請求項3】 Yは水素であり、Zは水素またはフッ素であり、そしてRはトリフルオロメチルである、請求項2に記載の自己支持性フィルム。

【請求項4】 フルオロジオキソールのポリマーがフルオロジオキソールとテトラフルオロエチレンとの非晶質コポリマーであって、YおよびZの一方のみは塩素であることができる請求項1に記載の自己支持性フィルム。

【請求項5】 YおよびZの各々は水素であり、そしてRはトリフルオロメチルである、請求項4に記載のコポリマー。

【請求項6】 YおよびZの各々は水素であり、そしてRはフッ素である、請求項4に記載の自己支持性フィルム。

【請求項7】 フルオロジオキソールのポリマーがフルオロジオキソールとフッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンとのターポリマーである請求項1に記載の自己支持性フィルム。

【請求項8】 フルオロジオキソールのポリマーがフルオロジオキソールの非晶質ホモポリマーであって、Yは水素であり、そしてZは水素またはフッ素である、請求項1に記載の自己支持性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

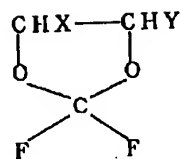
【産業上の利用分野】 本発明は、ある種の新規なフルオロジオキソールのポリマーの自己支持性フィルムに関する。

【0002】 従来の技術

次式(1)を有する種々のジオキソラン類は、ドイツ国特許第2,604,350号(Stanford Research Institute)から知られている：

【0003】

【化2】



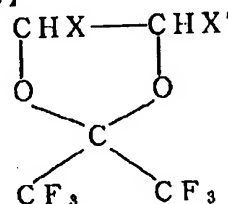
(1)

【0004】 式中XおよびYの各々はFまたはClであることができる。

【0005】 下の式(2)に相当するジオキソラン類は、米国特許第3,749,791号(Terrell et al.)に報告されている：

【0006】

【化3】



(2)

【0007】 式中XはClまたはFであり、そしてX'はH、ClまたはFである。

【0008】 中間体の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソランは、米国特許第2,925,424号(Simmons)から知られている。

【0009】 2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,5-ジクロロ-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソランの対応するベルフルオロジオキソールへの脱塩素は、Resnickにより米国特許第3,865,845号および同第3,978,030号で報告された。

【0010】 前記ベルフルオロジオキソールは、興味ある化学的および物理的性質(たとえば、フッ化水素に対する化学的不活性、光学的透明性、フィルム形成能力)を有するホモポリマーおよびコポリマー(ことにテトラフルオロエチレンとの)の両者を形成することが発見された。

【0011】 より簡単なおよび/またはより安価なフルオロジオキソール類も有用なホモポリマーおよびコポリマーを形成できるであろうことを、予測することができる。本発明はかかるフルオロジオキソールの自己支持性フィルムを提供せんとするものである。

【0012】

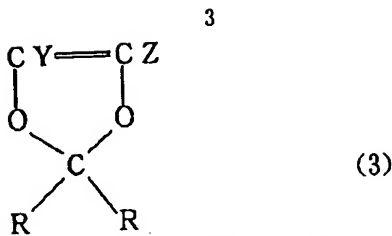
【課題を解決するための手段】 本発明に関連して、次式(3)を有するフルオロジオキソール類が提供される：

【0013】

【化4】

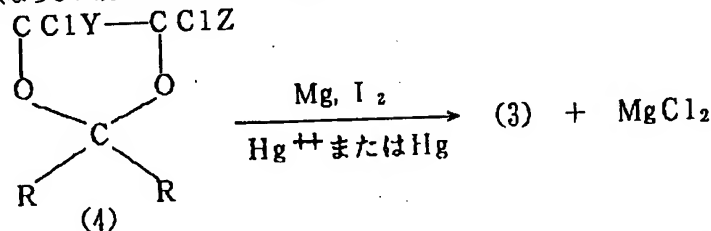
(3)

4



【0014】式中、Yは水素または塩基であり、Zは水素、フッ素または塩素であり、そしてRはフッ素またはトリフルオロメチル基であり、ただしRがトリフルオロメチル基であるとき、YおよびZの一方のみが水素または塩素であることができる。

【0015】これらのフルオロジオキソール類は、広い範囲の潜在的用途を有するホモポリマーおよびコポリマーを製造するための有用なモノマーである。本発明は、このようなポリマー類ならびに既知のジオキソール類の*



【0018】式中R、YおよびZは上の式(3)におけるのと同一の意味を有する。

【0019】この脱塩素反応は好ましくはテトラヒドロフラン中の溶液中で実施する。生成速度を最大にするために、過剰量のマグネシウムをこの反応において用い、好ましい量は除去すべき隣位の塩素の2グラム原子当りに1.1~8グラム原子のマグネシウムである。しかしながら、ジオキソールの収率を最大にするためには、理論量よりも少ない量を用いて副反応を最小とすることが好ましいことがある。この反応において適当な水銀塩は、たとえば、塩化第二水銀、酢酸第二水銀および硝酸第二水銀である。金属水銀は、使用するとき、マグネシウムとその場でアマルガムを形成する。しかしながら、アマルガムは前もって別に調製できる。水銀の量は多くある必要はない。たとえば、塩化第二水銀の重量はヨウ素の重量にほぼ等しく、そしてヨウ素の重量はマグネシウムの重量のほぼ1%に等しくあれば、通常十分である。わずかに多い量の金属水銀は、かきまぜをより効果的に行うことができるようにし、こうしてアマルガムの形成を容易とするために好適であろう。

【0020】上の式(4)で表わされる4,5-ジオキソラン類のあるものは、前述のように、既知であるが、下の式(5)で表わされるものは新規であると、信じられる。

【0021】

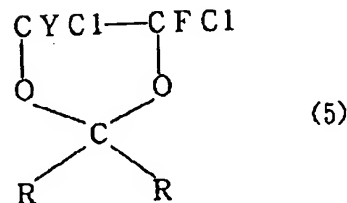
【化6】

*新規なポリマー類の自己支持性フィルムを包含する。一般に、本発明の自己支持性フィルムの製造に用いる新規なポリマー類を形成するモノマー類は、Y、ZおよびRが上と同じ意味を有するが、上のただし書きの条件はもはや適用されない、同じ式(3)で表わすことができる。

【0016】本発明の自己支持性フィルムの製造に用いるフルオロジオキソール類は、対応する4,5-ジクロロジオキソラン類をマグネシウムで触媒量のヨウ素および水溶性水銀塩または金属水銀の存在下に、次の反応式で示すように、脱塩素することによって便利に製造することができる。

【0017】

【化5】



【0022】式中Rはフッ素またはトリフルオロメチルであり、そしてYは水素または塩基である。

【0023】

【発明の効果】上記のすべてのフルオロジオキソール類はテトラフルオロエチレン(TFE)と共重合して、電気的および電子的装置における誘電体としての使用に適する、強靱な結晶質コポリマーを生成する。これらの結晶質コポリマーにおいて、フルオロジオキソールは通常約12モル%以下の量で存在する。フルオロジオキソールの含量が12モル%を超えると、コポリマーは非晶質となる。当然、12モル%は鋭い境界線ではない。なぜなら、多少の結晶化度を有するコポリマーはそれより上において存在することができ、かつ有意に非晶質のコポリマーはそれより下において存在することができるからである。しかしながら、12モル%より少ないフルオロジオキソール(3)を有するコポリマーの大部分は結晶質であり、そして12モル%より多いこのようなフルオロジオキソールを有するコポリマーの大部分は非晶質であると予想することができる。非晶質コポリマーは強靱であり、そして適度の分子量において、種々の有機液体、たとえば、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンおよび“フルオリナート”(Fluoriner)

t) ”電子液体 (Electronic Liquid) FC-75 (3M Company) 中に可溶性であり、そして化学的に不活性でありかつ耐汚れ性および耐候性である仕上げおよびコーティングにとくに適する。YおよびZの各々が塩素であるフルオロジオキソール類(3)は、非晶質コポリマーを生成するために十分に高いレベルでTFEとのコポリマー中に込み込むことはできないであろう。製造されたそれらのコポリマーは結晶質であった。

【0024】フルオロジオキソール類(3)は、フッ化ビニリデン(VF₂) およびTFEとともに、耐食性の封止材料、ガスケットおよびライニングに適する、強く、可塑性の弾性ターポリマーを形成する。

【0025】最後に、Yが水素でありかつZが水素またはフッ素である式(3)に相当するフルオロジオキソール類は、透明なはめ込み材料、ことにフッ化水素を用いる化学的に腐食性の用途における観察ガラスとして、適する強靱な非晶質樹脂である、ホモポリマーを形成する。

【0026】上に定義した式(3)の新規なジオキソール類に加えて、XおよびYの両者が水素または塩素であり、かつRがトリフルオロメチルであるジオキソール類は、同一の一般技術により製造することができるが、新

規であるとは信じられない。それらのジオキソール類も新規な価値あるコポリマーを形成する。Xが水素でありかつYが水素またはフッ素であるジオキソール類は、またホモポリマーを形成する。

【0027】したがって、本発明は、上記の新規なジオキソール類のホモポリマーならびにYが水素または塩素であり、Zが水素、フッ素または塩素であり、そしてRがフッ素またはトリフルオロメチルである式(3)で表わされるジオキソール類のテトラフルオロエチレンとのコポリマー、およびテトラフルオロエチレンおよびフッ化ビニリデンとのターポリマーの上記支持性フィルムを包含する。

【0028】

【実施例】本発明をそのある種の好ましい実施形態の代表的実施例により説明する。これらの実施例において、すべての部、比率および百分率は、特記しないかぎり、重量による。さらに、特に示さないかぎり、すべての反応、分離、蒸留、および貯蔵は窒素雰囲気中で実施した。

【0029】

【表1】

表 I

式(3)のジオキソール類および式(4)のジオキソラン類の製造の要約

| 参考例 No. | 化合物 No. | 化合物の置換基 | | | 化合物の 沸点 °C |
|------------|------------|---------|----|-----------------|---------------|
| | | Y | Z | R | |
| | 製造: | | | | |
| 1A | (4a) | Cl | F | CF ₃ | 45 |
| 1B | (3a) | Cl | F | CF ₃ | 56 |
| 1B | (3b) | F | H | CF ₃ | 44~45 |
| 1B | (4b) | F | H | CF ₃ | 82~90 |
| 1C | (3a) | Cl | F | CF ₃ | |
| 1D | (3b) | F | H | CF ₃ | |
| 2A | (4c) | H | H | CF ₃ | |
| 2A | (4d) | Cl | H | CF ₃ | |
| 2A | (4e) | Cl | Cl | CF ₃ | |
| 2B | (3c) | H | H | CF ₃ | 67 |
| 2B | (3d) | Cl | H | CF ₃ | 76 |
| 2B | (3e) | Cl | Cl | CF ₃ | 85 |
| 2C | (3d) | Cl | H | CF ₃ | |
| 3A | (4f) | Cl | F | F | 84 |
| 3B | (3f) | Cl | F | F | 25~27 |
| 3B | (3g) | F | H | F | 10 |
| 3B | (4g) | F | H | F | 73 |
| 4A/B | (4g) | F | H | F | 69~73 |
| 5 | (3g) | F | H | F | |
| 6 | (4h) | H | H | F | |
| 6 | (3h) | H | H | F | |
| 7 | (4i) | Cl | H | F | |
| 7 | (3i) | Cl | H | F | |
| 8 | (3j) | Cl | Cl | F | 64~65 |
| 8 | (4j) | Cl | Cl | F | 120/101kPa |

【0030】

【表2】

表 II

実施例の要約——重 合

| 実施例 No. | モノマー 化合物No. | コモノマー | ポリマーの性質 モル%ジオキソール, Tm*, Tg** |
|------------|----------------|---------------------|----------------------------------|
| 1 | (3b) | — | 100%, Tg>300°C |
| 2 | (3b) | TFE | 5.2%, Tm=266° & 320°C |
| 3 | (3b) | TFE | 28.8%, Tg=58°C |
| 4 | (3b) | TFE | 2.4%, Tm=307°C |
| 5 | (3a) | TFE | 3.1%, Tm=295°C |
| 6 | (3a) | TFE/VF ₂ | 5.3%, 14.3%TFE; Tm=131°C |
| 7 | (3c) | TFE | 6.9%, Tm=253°C |
| 8 | (3c) | TFE | 46.3%, Tg=61°C |
| 9 | (3c) | TFE/VF ₂ | 7.9%, 36.4%TFE; 弾性体, Tm=114°C |
| 10 | (3c) | — | 100% |
| 11 | (3d) | TFE | 5.9%, Tm=269°C |
| 12 | (3c)/(3d) | TFE | 8.6%(3c)/6.2%(3d), Tg=54°C |
| 13 | (3g) | TFE | 4.0%, Tm=274°C |
| 14 | (3g) | — | 100% |
| 15 | (3f) | TFE | 10.5%, Tg=61°C |
| 16 | (3f) | TFE/VF ₂ | 9.9%, 27.7%TFE; Tmなし |
| 17 | (3h) | — | 100% |
| 18 | (3h) | TFE | 7% |
| 19 | (3i) | TFE | 6% |
| 20 | (3e) | TFE | 0.6%, Tm=312°C |
| 21 | (3j) | TFE | 1.4%, Tm=310°C, 297°C |

* 熔融温度(ポリマーが微結晶区域をもつことを示す)

** ガラス転移温度(ポリマーが非晶質であることを示す)

【0031】 参考例1

2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3a)、2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3b)、および対応するジオキソラン(4a)および(4b)の製造。

【0032】 A. 2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,4,5-トリクロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソラン(4a)。

【0033】 330ml容の“ハステロイ(Hastelloy)”Cをライニングした振盪管に、無水条件下に、1

40 00g(0.286モル)の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,4,5,5-テトラクロロ-1,3-ジオキソラン(4e)および8.6g(0.0432モル)の五塩化アンチモンを供給した。この管を次いで約-50°Cに冷却し、20g(1モル)のフッ化水素を導入した。この管を水平振盪管器に取付け、70°Cで5時間かきまぜ、次いで湿潤水中で冷却し、ゆっくり通気し、開口した。管の内容物を湿潤水中に投入した。液状生成物を氷水から分離し、各回50mlの冷水で2回、次いで20mlの10%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した。83.5gの無色透明液状生成物が得られ、そのほぼ93%は所望の2,2-

ビス(トリフルオロメチル)-4,4,5-トリクロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソラン、(4a)、であった。

【0034】この生成物を0.76mの回転バンド蒸留塔で大気圧において蒸留した。少量の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,5-ジクロロ-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン(生成物の約2%)、沸点85~86℃、が最初に留出し、次いで2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,4,5-トリクロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソラン、沸点115℃、が留出し、後者は99%の純度を超える無色透明な液体として得られた。赤外分光学および弗素-19核磁気共鳴分光学は、この化学的構造と一致した。

【0035】ポットの残留物は、ほとんどが出発物質であり、振盪管の実験からの合計の混合物のほぼ5%であった。

【0036】B. 2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,4,5-トリクロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソラン、(4a)の脱塩素。

【0037】磁気攪拌機、温度計、ヴィグロウカラム、100ml容の受器への蒸留ヘッド、および10kPaの窒素の雰囲気下のドライアイストラップを備える300ml容の三首ガラスフラスコに、165mlの1-プロパノール、42.6g(0.651mol)の亜鉛末および1.4g(0.0109mol)の塩化亜鉛を供給した。この混合物を98℃に加熱しながら21分間にわたりかきまぜた。この温度に到達したとき、2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,4,5-トリクロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソラン、72.0g(0.217mol)を還流する混合物へ注射器ポンプを経て0.33ml/分の速度で導入した。35分後、蒸留ヘッドの温度は59℃に低下し、生成物の蒸留が開始された。合計の添加時間は127分であった。合計の蒸留時間は268分であり、その間蒸留ヘッドの温度は55℃の最低に低下した。蒸留物、60mlは多少の1-プロパノールを含有し、これを水で抽出すると、約52%の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3a)、25%の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3b)、および22%の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,5-ジクロロ-4-フルオロ-1,3-ジオキソラン(4b)、30%のシスおよび70%のトランス異性体として、を含有する47.7gの無色透明の液体が残った。

【0038】この粗製反応生成物を、0.51mlの回転バンド蒸留塔で大気圧において分留た。2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3b)、沸点44-45℃、は純粋であるとき室温において自発的に重合する。したがって、それは-80℃に維持された受器中に集め、ドライアイスの容器内に貯蔵した。2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3a)、は

56℃において留出した。このモノマーは室温において自発的に重合しなかった。2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,5-ジクロロ-4-フルオロ-1,3-ジオキソラン、(4b)、のシス/トランス混合物は82~90℃の範囲内で留出した。

【0039】IR、F-19およびプロトンNMRスペクトルおよびマスマスペクトロメトリーは、上の化学的構造を支持する。

【0040】C. 2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,4,5-トリクロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソラン、(4a)の別の脱塩化。

【0041】上の節Bに記載した装置に、80mlのテトラヒドロフラン、10.8g(0.444mol)のマグネシウムの削り屑、0.2gの塩化第二水銀および0.2gのヨウ素を供給し、66℃に加熱した(ヨウ素の色が消失した)。2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,4,5-トリクロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソラン、33.1g(0.1mol)、を注射器ポンプにより0.16ml/分の速度で110分間にわたり加えた。蒸留は添加後41分に開始された。ヘッドの温度は添加の残りの時間の間54~55℃に維持された。蒸留は2.5時間後に停止され、蒸留物を水で抽出してテトラヒドロフランを除去した。抽出された無色透明な液体は、ガスクロマトグラフィーにより、約95%の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3a)、を含有することがわかった。2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3b)、はわずかに1%であった。

【0042】D. 2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3b)の別の製造。

【0043】小型の100ml容のフラスコを用いる以外同一の装置を用いて、30mlのテトラヒドロフラン、3.6gのマグネシウム削り屑、0.7gの塩化第二水銀および0.1gのヨウ素の混合物を加熱還流させた。次いで2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,5-ジクロロ-4-フルオロ-1,3-ジオキソラン、(4b)、10g、

(上の節Bに記載するようにして製造)をフラスコにほぼ0.19ml/分で34分間にわたって導入した。添加の完結後21分に蒸留を開始し、そして20mlの冷蒸留物が回収されるまで、蒸留を続けた。これを氷水で抽出して、テトラヒドロフランを除去した。残留する生成物は2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3b)、であった。

【0044】実施例1

2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3b)のホモ重合。

【0045】このモノマー、4.6g、(ガスクロマトグラフィーにより99.88%の純度)を25℃において室内光の条件下に小型の密にふたをしたバイアルに入れ

た。数時間以内で、透明な液体の粘度は軽質シロップの粘度に増加し、そして一夜で、ポリマーの固体の無色透明のプラグがバイアルの底に形成した。

【0046】モノマー-ポリマーのシロップの少量の試料を塩の板上で蒸発させて、残留モノマーを除去し、ホモポリマーのフィルムを形成させた。このフィルムの赤外吸収スペクトルは、2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3b)、のホモポリマーの分子の構造と一致した。

【0047】プラグを110~120℃の真空炉内に入れて残留モノマーを除去し、次いで試料を差動走査熱量法により室温と300℃との間において検査した。この区域において二次転移点または融点は存在せず、このことによりホモポリマーは非晶質でありかつそのT_gは300℃より高いことが示された。

【0048】実施例2

2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3b)、およびTFEの結晶質コポリマー。

【0049】110mlのステンレス振盪管に、100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1.0gの前記ジオキソールおよび0.03gのビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、0.5g(0.022モル)の前記ジオキソールおよび10g(0.1モル)のTFEを供給した。重合を55℃および65℃において実施した。生成物を分離し、乾燥した後、9.4gの白色固体のポリマーが得られた。このポリマーの一部分を330℃においてプレスして、薄い強靱な無色透明の自己支持性フィルムを得た。赤外スペクトルおよびF-19NMRスペクトルは、97.6モル%のTFEおよび2.4モル%の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-フルオロ-1,3-ジオキソールのコポリマーと一致した。差動走査熱量法は、307℃に比較的鋭い融点を示し、こうしてこのポリマーは結晶性であることが示された。

【0050】110mlのステンレス振盪管に、100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1.0gの前記ジオキソールおよび0.03gのビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、0.5g(0.022モル)の前記ジオキソールおよび10g(0.1モル)のTFEを供給した。重合を55℃および65℃において実施した。生成物を分離し、乾燥した後、9.4gの白色固体のポリマーが得られた。このポリマーの一部分を330℃においてプレスして、薄い強靱な無色透明の自己支持性フィルムを得た。赤外スペクトルおよびF-19NMRスペクトルは、97.6モル%のTFEおよび2.4モル%の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-フルオロ-1,3-ジオキソールのコポリマーと一致した。差動走査熱量法は、307℃に比較的鋭い融点を示し、こうしてこのポリマーは結晶性であることが示された。

【0052】実施例4

2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3b)、およびTFEの高融点の結晶質コポリマー。

【0053】振盪管に、100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、0.03gのビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、0.5g(0.022モル)の前記ジオキソールおよび10g(0.1モル)のTFEを供給した。重合を55℃および65℃において実施した。生成物を分離し、乾燥した後、9.4gの白色固体のポリマーが得られた。このポリマーの一部分を330℃においてプレスして、薄い強靱な無色透明の自己支持性フィルムを得た。赤外スペクトルおよびF-19NMRスペクトルは、97.6モル%のTFEおよび2.4モル%の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-フルオロ-1,3-ジオキソールのコポリマーと一致した。差動走査熱量法は、307℃に比較的鋭い融点を示し、こうしてこのポリマーは結晶性であることが示された。

【0054】実施例5

2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3a)、およびTFEの結晶質コポリマー。

【0055】振盪管に、100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、0.03gのビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、1.5g(0.058モル)の前記ジオキソールおよび10g(0.1モル)のTFEを供給し、重合を55℃および65℃において実施した。生成物を分離し、乾燥した後、白色固体のポリマーが得られた。このポリマーの一部分を300℃においてプレスして、強靱な薄い無色透明の自己支持性フィルムを得た。赤外スペクトルおよびF-19NMRスペクトルは、86.9モル%のTFEおよび3.1モル%の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソール(3a)のコポリマーの構造を支持した。差動走査熱量法は、295℃に融点を示し、こうしてこのポリマーは結晶性であることが示された。

【0050】実施例3

2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3b)、およびTFEの非晶質コポリマー。

【0051】振盪管に、100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、0.03gのビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボ

【0056】実施例6

2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソール、(3a)、フツ化ビニリデンおよびTFEのターポリマー。

【0057】振盪管に、100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、3.0gの前記ジオキソール、0.03gのビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、6.0gのフツ化ビニリデンおよび6.0gのTFEを供給した。重合を55℃および65℃において自発生圧下に4時間実施した。生成物を分離し、乾燥した後、3.6gの白色固体のポリマーが得られた。このポリマーの一部分を230℃においてプレスして、薄い強靱な透明の自己支持性フィルムを得た。赤外スペクトルおよびF-19NMRスペクトルは、1.4.3モル%のTFE、80.4モル%のフツ化ビニリデンおよび5.3モル%のジオキソールのターポリマーとしてこのポリマーを同定した。差動走査熱量法は、131℃に融点を示し、こうしてこのポリマーは結晶特性であることを証明した。

【0058】参考例2

2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソール、(3c)、2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-1,3-ジオキソール、(3a)、および2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソール、(3e)の製造。

【0059】A. 2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン、(4c)、2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,4,5-トリクロロ-1,3-ジオキソラン、(4d)、および2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,4,5,5-テトラクロロ-1,3-ジオキソラン(4e)の合成。

【0060】磁気攪拌機、塩素ガス入口、温度計、および乾燥塔および引き続いて水スクラバーと連絡するドライアイス冷却器を上部にもつ水冷却器を備える300ml容の三首丸底フラスコに、210g(1.0モル)の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソランを供給した。この系を窒素でバージし、塩素を溶液の黄色の着色を維持するような速度で溶液中に通入した。かきまぜた混合物を275ワットのゼネラル・エレクトリック社の太陽ランプで照明して、反応温度を大部分について46~72℃に4.5時間維持するようにした。反応混合物中の出発ジオキソランの濃度はそのときほぼ0.1%に低下し、そして反応を停止した。残留する塩素および塩化水素を水アスピレーターで除去すると、289gの無色透明の液体が残った。この液体は、NMR、質量分析およびガスクロマトグラフ分析により、ジ-、トリ-およびテトラクロロ誘導体(4c)、(4a)および(4e)を含有することが確認された。

【0061】B. 上の工程Aにおいて得られたジ-、トリ-およびテトラクロロジオキソランの脱塩素。

【0062】磁気攪拌機、注射器ポンプ入口、温度計、100ml容の受器および引き続いて窒素のT字管へ導かれる15cmの蒸留器およびバブラーを備える500ml容の三首丸底フラスコに、98.1g(1.5モル)の亜鉛末、3.0g(0.022モル)の塩化亜鉛および300mlのn-ブチルアルコールを供給した。注射器ポンプに、工程Aからの139.5gの塩素化ジオキソラン類を供給した。フラスコの内容物を115℃にし、塩素化ジオキソラン類をフラスコへ0.33ml/分で送入した。この添加は224分で完結した。添加の開始後20分において、蒸留は約15~20ml/時で開始した。その時ヘッドの温度は79~80℃であつたが、蒸留の間に、75℃に低下し、終りにおいて116℃であつた。ブチルアルコールを含有する生成物の119.8gが蒸留された。生成物の分布は約21%の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソール、(3c)、47%の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-1,3-ジオキソール、(3d)、および30%の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソール、(3e)、であつた。粗生成物を大気圧において0.76mの回転バンド蒸留塔で分留すると、各ジオキソールが少なくとも99%の純度の無色透明な液体として得られた：2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソール、(3c)、沸点67℃；2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-1,3-ジオキソール、(3d)、沸点76℃；および2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソール、(3e)、沸点85℃。これらのジオキソールについての赤外、F-19およびプロトンNMR、および質量分光学のデータは、それらの分子構造を支持する。

【0063】C. 2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-1,3-ジオキソール、(3d)、の別の合成。

【0064】磁気攪拌機、温度計、ヴィグロウカラム、蒸留ヘッドおよび受器を備える100ml容の二首丸底フラスコに、窒素雰囲気のもとに、40mlのジ(エチレングリコール)ジメチルエーテル、9.8gの粗製2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン、(4c)、および6.7gの固体の水酸化カリウムを供給した。フラスコの内容物を141℃に2時間加熱し、その間2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-1,3-ジオキソール、(3d)、が留出した。ガスクロマトグラフィーにより精製すると、この生成物は、2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-1,3-ジオキソール、(3d)、の真正試料と同一の保持時間および赤外スペクトルを有した。

【0065】実施例7

2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソ

ール、(3c)、およびTFEの結晶質コポリマー。

【0066】振盪管に、100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、0.03gのビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、1.5g(0.072モル)の前記ジオキソールおよび10g(0.1モル)のTFEを供給した。重合を55℃および65℃において実施した。生成物を分離し、乾燥した後、10.5gの白色固体のポリマーが得られた。このポリマーの一部分を300℃においてプレスして、強靱な無色透明の白色支持性フィルムを得た。赤外スペクトルおよびF-19NMRスペクトルは、93.1モル%のTFEおよび6.9モル%の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソール、(3c)、のコポリマーの構造を確立した。差動走査熱量法は、253℃に融点を示し、こうしてこのポリマーは結晶特性であることが示された。

【0067】実施例8

2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソール、(3c)およびTFEの非晶質コポリマー。

【0068】振盪管に、100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、0.03gのビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、4.2g(0.02モル)の前記ジオキソールおよび10g(0.1モル)のTFEを供給した。重合を55℃および65℃において自発生圧下で4時間実施した。生成物を分離し、乾燥した後、1.4gの白色固体のポリマーが得られた。それはトリクロロトリフルオロエタン中に可溶性であつた。無色透明の自己支持性フィルムがこの溶液から注形された。赤外スペクトルおよびF-19およびプロトンNMRスペクトルは、このコポリマーを46.3モル%のジオキソールおよび53.7%のTFEを含有するとして同定した。差動走査熱量法は、61℃にTgおよび113℃および246℃に他の転移を示したが、融点を示さず、それゆゑこのポリマーは非晶であつた。

【0069】実施例9

2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソール、(3c)、フッ化ビニリデンおよびTFEの弾性ターポリマー。

【0070】振盪管に100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、3.0g(0.0144モル)の前記ジオキソール、0.03gのビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、6.0g(0.094モル)のフッ化ビニリデンおよび6.0g(0.06モル)のTFEを供給した。重合を自発生圧下に55℃および65℃において実施した。分離および乾燥後、白色固体のポリマー、6.4g、が得られた。それはトリクロロトリフルオロエタン中に不溶性であつた。このポリマーの一部分を230℃でプレスすると、薄い強靱なエラストマーの透明な自己支持性フ

イルムが得られた。赤外スペクトルおよびF-19NMRスペクトルは、このターポリマーを36.4モル%のTFE、55.7モル%のフッ化ビニリデンおよび7.9モル%のジオキソールを含有するものとして同定した。差動走査熱量法は、114℃の融点を示し、このポリマーの結晶性を示した。

【0071】実施例10

2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソール、(3c)、のホモポリマー。

【0072】ドライアイス容器内に保持しておいた前記ジオキソール、3.0g、を10ml容の密にふたをした透明のガラスのバイアルに入れ、実験室の蛍光条件のもとに室温において静置した。2週間後、この液体の一部分を塩の板上に置き、蒸発させると、薄い無色透明の固体のフィルムが残った。このフィルムの赤外分析は、ホモポリマーの構造と一致した。

【0073】実施例11

TFEおよび2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-1,3-ジオキソール、(3d)、の結晶質コポリマー。

【0074】振盪管に、100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、0.03gのビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、1.5g(0.00618モル)の前記ジオキソールおよび10g(0.1モル)のTFEを供給した。重合を自発生圧下に55℃および65℃において実施した。分離および乾燥後、白色固体のポリマー、5.0g、が得られた。このポリマーの一部分を300℃においてプレスして、薄い強靱な無色透明の自己支持性フィルムを得た。赤外スペクトルおよびF-19NMRスペクトルは、このコポリマーが94.1モル%のTFEおよび5.9モル%のジオキソールを含有スルことを示した。差動走査熱量法は、269℃に融点を示し、こうしてこのポリマーは結晶性であることが示された。

【0075】実施例12

TFEと2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソール、(3c)および2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-1,3-ジオキソール、(3d)との非晶質ターポリマー。

【0076】振盪管へ100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1.0gの2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソール、(3c)、2.0gの2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-1,3-ジオキソール、(3d)、0.03gのビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネートおよび10gのTFEを供給した。重合を自発生圧下に55℃および65℃において実施した。分離および乾燥後、3gの白色固体のポリマーの粒体が得られた。このポリマーの一部分を300℃でプレスして、薄い強靱な自己支持性の無色透明のフィル

ムが得られた。赤外スペクトルおよびF-19NMRスペクトルは、85.2モル%のTFE、8.6%の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソール、(3c)、および6.2モル%の2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4-クロロ-1,3-ジオキソール、(3d)、から成るターポリマー構造と一致した。差動走査熱量法は、54℃にTgを示したが、融点を示さず、これによりポリマーは非晶質であることが示された。

【0077】参考例3

2,2,4-トリフルオロ-5-クロロ-1,3-ジオキソール、(3f)、2,2,4-トリフルオロ-1,3-ジオキソール、(3g)、および対応するジオキソラン(4f)および(4g)の製造。

【0078】A. 2,2,4-トリフルオロ-4,5,5-トリクロロ-1,3-ジオキソラン(4f)。

【0079】乾燥した360ml容の“ハステロイ(Hastelloy)”Cでライニングした振盪管に9.0g(0.03モル)の五塩化アンチモンを含有する81.8g(0.33モル)の2,2-ジフルオロ-4,4,5,5-テトラクロロ-1,3-ジオキソラン、(4j)、を供給した。この管を冷却し、交互に排気しかつ窒素でバージし、これを3回反復し、22g(1.1モル)のフッ化水素を供給した。この管を1時間にわたってかきまぜかつ40℃に加温し、40℃において4時間自発生圧下に加熱し、次いで0℃に冷却し、ゆつくり通気し、開口した。内容物を水中に注いだ。有機相を水相から分離し、蒸留水で2回、次いで10%の炭酸ナトリウム水溶液で1回抽出した。63.3gの粗生成物が得られ、これは約3.9%の2,2,4,5-テトラフルオロ-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン、85.8%の2,2,4-トリフルオロ-4,5,5-トリクロロ-1,3-ジオキソラン、(4f)、および8.1%の出発物質を含有した。この生成物の混合物を3回他の同様の実験の生成物の混合物と合わせ、0.76mの回転バンド蒸留塔で蒸留することにより分離した；2,2,4,5-テトラフルオロ-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン、融点45-46℃；2,2,4-トリフルオロ-4,5,5-トリクロロ-1,3-ジオキソラン、(4f)、沸点84℃；および出発物質、2,2-ジフルオロ-4,4,5,5-テトラクロロ-1,3-ジオキソラン、(4j)、沸点115℃。それらの純度は99%より大きかった。赤外スペクトルおよびF-19NMRスペクトルは、それらの構造を立証した。

【0080】B. 2,2,4-トリフルオロ-4,5,5-トリクロロ-1,3-ジオキソラン、(4f)、の脱塩素。

【0081】磁気攪拌機、温度計、冷受器へ導びかれるドライアイス冷却蒸留ヘッドをもつヴィグロウカラム、トラップ、窒素T字管およびバブラーを備える300ml

容の三首ガラスフラスコに、76.7g(1.17グラム原子)の亜鉛、2.6g(0.019モル)の塩化亜鉛、および175mlのプロパノールを供給した。かきまぜた混合物を94℃に加熱し、次いで89.6g(0.387モル)の2,2,4-トリフルオロ-4,5,5-トリクロロ-1,3-ジオキソラン、(4f)、を注射器ポンプから0.33ml/分の速度で172分間にわたって導入した。約15ml/時の速度の蒸留は添加の開始後33分に始まり、270分間続いた。多少のプロパノールを含有し、重さ84.5gの無色透明の蒸留物の65mlが得られた。それをドライアイス冷却ヘッドを備える0.76mの回転バンド蒸留塔で再蒸留した。生成物の分布はほぼ3.9%の2,2,4-トリフルオロ-1,3-ジオキソール、(3g)、沸点10℃；71.7%の2,2,4-トリフルオロ-5-クロロ-1,3-ジオキソール、(3f)、沸点25-27℃；および24.3%の2,2,4-トリフルオロ-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン、(4g)、沸点73℃、これらの化合物の赤外スペクトル、F-19スペクトルおよびプロトンNMRスペクトルは、割当てた構造と一致した。

【0082】参考例4

2,2,4-トリフルオロ-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン、(4g)、の別の合成。

【0083】A. 4,4,5-トリクロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン。

【0084】磁気攪拌機、ガス入口管、温度計、およびトラップおよびスクラバーへ導びかれるドライアイス冷却器を上部に有する水冷却器を備える、しわが形成された三首の300ml容の丸底フラスコに、88.1gのエチレンカーボネートを入れた。この系を窒素でバージし、次いで乾燥塩素ガスを導入し、その間反応器を275ワットのゼネラル・エレクトリックの太陽ランプで照射した。塩素の量は溶液中に黄色を維持するために十分であるようにした。温度は塩素化の開始の間35℃からであり、そして6時間の反応の後部分の間115℃までであった。反応混合物をガスクロマトグラフィーの技術により分析し、そして4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オンのすべてが消費されたとき、反応を停止した。生成物は主として4,4,5-トリクロロ-1,3-ジオキソラン-2-オンであり、少量の4,5-ジクロロ-および4,4,5-テトラクロロ誘導体が存在した。2回の同様な実験を実施し、そして生成物を一緒にした。

【0085】B. 4,4,5-トリクロロ-1,3-ジオキソラン-2-オンのフッ素化。

【0086】振盪管に113gの粗製の4,4,5-トリクロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、18gのHFおよび194gのSF₆を供給した。200℃において10時間かきまぜた後、管を0℃に冷却し、生成物を水と混合した。有機相を分離し、炭酸カリウム水溶液と

ともに振ることにより中和し、次いで0.76mの回転バンド蒸留塔で蒸留した；第1留分、2,2,4,5-テトラフルオロ-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン、沸点47-48℃；次いで所望の2,2,4-トリフルオロ-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン、(4g)、沸点69-73℃。赤外スペクトルおよびF-19NMRスペクトルは、この構造と一致した。

【0087】参考例5

2,2,4-トリフルオロ-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン、(4g)、の脱塩素による2,2,4-トリフルオロ-1,3-ジオキソール、(3g)、の製造。磁気攪拌機、温度計、ドライアイス冷却ヘッドへ導かれるヴィグロウ蒸留塔、冷受器およびトラップを備える100ml容の3つ口丸底フラスコに、窒素雰囲気のもとに、3.6gのマグネシウム削り屑、0.2gの塩化第二水銀、0.1gのヨウ素および30mlのテトラヒドロフランを供給した。この混合物をかきまぜ、67℃に加熱した。次いで8.8gの2,2,4-トリフルオロ-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン(4g)を、0.092ml/分の速度で加えた。2.2mlを加えた後、蒸留が開始し、これを5mlの蒸留物が得られるまで、3時間続けた。冷蒸留物を氷水で抽出して多少のテトラヒドロフランを除去し、4.7gの生成物が残った。これは主として2,2,4-トリフルオロ-1,3-ジオキソール、(3g)、沸点10℃、であった。

【0088】このジオキソールをガスクロマトグラフィーにより精製した。赤外吸収スペクトル、およびことに5.6μmの流域における吸収、ならびにその引き続く重合により、割当てた分子構造が実証された。

【0089】実施例13

テトラフルオロエチレンと2,2,4-トリフルオロ-1,3-ジオキソール、(3g)、との結晶質コポリマー。

【0090】振盪管に100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、0.8gの前記ジオキソール、0.03gのビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネートおよび10gのTFEを55℃および65℃で4時間加熱した。生成物を分離し、乾燥した後、4.7gの白色固体のポリマーが得られた。この一部分を330℃でプレスすると、薄い強靱な自己支持性の無色のフィルムが得られた。赤外スペクトルおよびF-19HMRスペクトルは、コポリマーの組成が96.0mol%のTFEおよび4.0mol%のジオキソールであることを示した。差動走査熱量法は、274℃に結晶の融点を示した。

【0091】実施例14

2,2,4-トリフルオロ-1,3-ジオキソールのホモポリマー、(3g)。

【0092】10ml容の透明なガラスのバイアルに、5.7gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、0.001gのビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)

ル)ペルオキシジカーボネートおよび0.5gのジオキソールを供給し、しつかりふたをし、約25℃において作業台の上に2日間静置して実験室の通常の蛍光に暴露した。次いでこの溶液の一部分を微小な塩の板上で蒸発させると、透明な無色の自己支持体のフィルムが得られ、これは赤外スペクトルによりジオキソールのホモポリマーであると同定された。

【0093】実施例15

TFEおよび2,2,4-トリフルオロ-5-クロロ-1,3-ジオキソール、(3f)、の非晶質コポリマー。

【0094】振盪管に100gの1,1,2-トリフルオロ-1,2,2-トリクロロエタン、1.7gのジオキソール、0.03gのビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネートおよび10gのTFEを供給した。重合を自発生圧下に55℃および65℃において4時間実施した。生成物を分離し、乾燥した後、1.8gの白色固体のポリマーが得られた。この一部分を300℃でプレスすると、薄い強靱な自己支持体の無色透明なフィルムが得られた。このポリマーの赤外スペクトルおよびF-19NMRスペクトルは、それが10.5mol%のジオキソールおよび89.5mol%のTFEを含有することを示した。差動走査熱量法はTgが61℃であり、融点がないことを示した。

【0095】実施例16

TFE、2,2,4-トリフルオロ-5-クロロ-1,3-ジオキソール、(3f)、およびフッ化ビニリデンの非晶質弾性ターポリマー。

【0096】振盪管に100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、2.1gのジオキソール、0.03gのビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、6gのフッ化ビニリデンおよび6gのTFEを供給した。重合を自発生圧下に55℃および65℃において4時間実施した。分離および乾燥後、2.5gの白色固体のポリマーの粒体が得られた。このポリマーの一部分を200℃でプレスすると、薄い弾性の強靱な自己支持体の無色透明なフィルムが得られた。赤外スペクトルおよびF-19NMRスペクトルは、ターポリマーが27.7mol%のTFE、9.9mol%のジオキソールおよび62.4mol%のフッ化ビニリデンから成ることを示した。差動走査熱量法は、融点を示さず、こうして非晶質ポリマーを示した。

【0097】参考例6

2,2-ジフルオロ-1,3-ジオキソール、(3h)、の合成。

【0098】A. 4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン

窒素のバージライン、磁気攪拌機、温度計、およびトラップおよび乾燥塔へ導かれる還流冷却器を備える500ml容の三首丸底フラスコに、88gのエチレンカーボネート、297gの塩化スルフルルおよび1.0gのアゾビ

スイソブチロニトリルを供給した。アセンブリーを窒素でバージした後、かきまぜた混合物を反応の最初の3時間34~47°Cにおいてハノービア (Hanovia) 水銀蒸気燈で照射した。次の7時間の間、温度を51°Cから103°Cに増加した。反応の最後の3時間の間、温度を95~107°Cの範囲に保持した。

【0099】室温に冷却後、フラスコを水アスピレーターで排気して少量のHClを除去した。次いでフラスコの内容物を約266 Paの圧力および150°Cまでのポット温度においてフラッシュ蒸留した。85.7gの蒸留物を集めた。蒸留物をガスクロマトグラフィーにより分析すると、それはほぼ86.3%の4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、8.8%の4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オンおよび3.1%の4,4,5-トリクロロ-1,3-ジオキソラン-2-オンを含有することが示された。

【0100】B. 2,2-ジフルオロ-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン (4h) 300ml容の“ハステロイ (Hastelloy)” Cの振盪管に、136.2gの4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、16.2gのHFおよび194.4gのSF₆を供給した。この管を次いで150°Cに加熱し、300時間かきまぜた。この管を0°Cに冷却した後、それをゆっくり通気し、次いでその内容物を氷中へ排出した。有機層を分離し、50mlの蒸留水で2回抽出した。生成物は93.0gであり、そして約69%の2,2,4-トリフルオロ-5-クロロ-1,3-ジオキソランおよび約7パーセントの2,2-ジフルオロ-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン、(4h)、を含有した。

【0101】C. 2,2-ジフルオロ-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン (4h) の脱塩素 100ml容のフラスコを使用した以外、実施例15Bの装置に類似する装置に、7.8gの亜鉛末、0.2gの塩化亜鉛および40mlのブチルアルコールを供給した。かきまぜた混合物を114°Cに加熱した。次いで6.5gの粗製2,2-ジフルオロ-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン (4h) を注射器ポンプにより0.092ml/分で52分間にわたって加えた。蒸留は添加の開始後20分に始まり、多少のブチルアルコールを含有する4.5mlの蒸留物が得られるまで、94分間連続した。蒸留物はガスクロマトグラフィーにより精製した。赤外吸収スペクトル、ことに6.05 μmの流域における吸収は、2,2-ジフルオロ-1,3-ジオキソールの構造 (3h) と一致した。2,2-ジフルオロ-1,3-ジオキソール (3h) の赤外吸収スペクトルを図1に示す。

【0102】実施例17

2,2-ジフルオロ-1,3-ジオキソール、(3h)、のホモポリマー。

【0103】振盪管に100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン中の3gの2,2-ジフルオ

ロ-1,3-ジオキソール、および0.005gのビス (4-*t*-ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネートを供給する。重合を55°Cおよび65°Cにおいて4時間実施する。固体の白色ポリマー、0.6g、を分離し、乾燥した後、その一部分を250°Cでプレスすると、非晶質であるホモポリマーの強靱な澄んだ透明の自己支持性の薄いフィルムが得られる。

【0104】実施例18

テトラフルオロエチレンおよび2,2-ジフルオロ-1,3-ジオキソール、(3h)、の結晶質コポリマー。

【0105】振盪管に100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン中の1gのジオキソール、0.03gのビス (4-*t*-ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネート、および10gのTFEを供給する。重合を55°Cおよび65°Cにおいて実施する。生成物を分離し、乾燥した後、9.9gの白色の粒状固体の結晶質ポリマーが得られる。それはほぼ93モル%のTFEおよび7モル%のジオキソールを含有する。

【0106】参考例7

2,2-ジフルオロ-4-クロロ-1,3-ジオキソール、(3i)、の合成。

【0107】この合成は実施例22の方法と同じ方法で実施するが、ただし4,4,5-トリクロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン (実施例16A) から調製した、106.7g (0.5モル) の2,2-ジフルオロ-4,4,5-トリクロロ-1,3-ジオキソラン、(4i)、を出発物質として用いる。生成物の混合物を0.76mの回転バンド蒸留塔で精留すると、47.1gの2,2-ジフルオロ-4-クロロ-1,3-ジオキソール、(3i)、が得られる。

【0108】実施例19

TFEおよび2,2-ジフルオロ-4-クロロ-1,3-ジオキソール、(3i)、の結晶質コポリマー。

【0109】振盪管に1gの2,2-ジフルオロ-4-クロロ-1,3-ジオキソール、(3i)、を含有する100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンの0.03gのビス (4-*t*-ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネート、および10gのTFEを供給する。重合を55°Cおよび65°Cにおいて実施する。生成物を分離し、乾燥した後、5.2gの白色固体の粒状ポリマーが得られる。これを300°Cでプレスすると、強靱な自己支持性の澄んだフィルムが得られる。このポリマーは結晶質であり、ほぼ94モル%のTFEおよび6モル%のジオキソールを含有する。

【0110】実施例20

結晶質TFE/2,2-ビス (トリフルオロメチル) -4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソール、(3e)、コポリマー。

【0111】110ml容の振盪管に100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、3.0gのジオキソール、0.04gのビス (4-*t*-ブチルシクロヘキ

シル) ベルオキシジカーボネートおよび10gのTFEを供給し、自発生圧下に55℃および65℃に3.5時間加熱した。生成物を分離し、乾燥した後、4.3gの白色固体のポリマーが得られた。示差熱分析は312℃に結晶の融点を有した。フィルムの赤外スペクトルは、TFE/2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソールのコポリマーの吸収特性を有した。元素分析によると、このコポリマーは0.44%の塩素を含有した。これは0.6モル%のジオキソールに相当する。

【0112】参考例8

2,2-ジフルオロ-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソール、(3i)、の合成。

【0113】A. テトラクロロエチレンカーボネート攪拌機、温度計およびガス入口管を備え、そして水およびドライアイスの冷却器を上部に有する1000ml容の、しわが形成されたフラスコに、352.4g(4モル)の溶融エチレンカーボネートを供給した。この系を窒素でバージし、その間エチレンカーボネートをかきまぜ、50℃に加熱した。窒素のバージを停止した後、塩素を急速に導入し、そして溶液が黄色になったとき、太陽燈にスイッチを入れた。塩素の流れと光の強さを調整して、溶液が黄色にとどまりかつ温度が塩素化の最初の数時間80℃を超えないようにした。その後、温度を100~120℃に上げた。

【0114】塩素化は、周期的ガスクロマトグラフの分析により証明されるように、中間体が生成物中にもはや存在しなくなるまで、続けた。生成物がモノ-、ジ-およびトリクロロ中間体を含まないとき、それを水アスピレーターの減圧のもとに蒸留した。塩素および塩化水素を除去した後、高真空ポンプを用いて蒸留を続けた。

【0115】B. 2,2-ジフルオロ-4,4,5,5-テトラクロロ-1,3-ジオキサン(4i)

360ml容の“ハステロイ(Hastelloy)”Cの振盪管に113g(0.5モル)のテトラクロロエチレンカーボネートを供給し、窒素のもとに閉じ、ドライアイス/アセトン中で冷却し、排気し、窒素でフラッシュし、再排気し、次いで18g(0.9モル)のHFおよび194g

(1.8モル)のSF₆を供給した。この管を次いで200℃において10時間かきまぜた。これに引き続いて、管を氷水中で冷却し、次いでゆっくり通気して過剰のSF₆およびHFを除去した。生成物を管から湿った氷中へ排出し、1日静置した。この水-生成物混合物をポリエチレンの分液漏斗に入れ、ジオキソラン(4j)をポリエステルのエーレンマイヤーフラスコ中に抜き出し、

秤量し、10mlの30%のK₂CO₃水溶液とともに1時間かきまぜた(水相のpHはアルカリ性でなくてはならない)。次いでジオキソラン(4j)を分離し、びんに入れた。2,2-ジフルオロ-4,4,5,5-テトラクロロ-1,3-ジオキソラン(4j)をK₂CO₃で乾燥し、使用前減圧蒸留した(沸点126℃/101kPa)。F-19NMRおよびIR分析は、この分子構造を支持した。

【0116】C. 2,2-ジフルオロ-4,4,5,5-テトラクロロ-1,3-ジオキソラン、(4j)、の脱塩素

10 磁気攪拌機、温度計、受器への水冷却器をもつヴィグロウカラム、窒素のT字管へのトラップおよびバブラーを備える300ml容の三首ガラスフラスコに、1-プロパノール、175ml;亜鉛末、59.3g;塩化亜鉛、2.0gを供給した。還流加熱した後、2,2-ジフルオロ-4,4,5,5-テトラクロロ-1,3-ジオキソラン(4j)、74.3g、を注射器ポンプにより0.33ml/分で加えた。この添加は148分間で完結した。蒸留は添加開始後40分で始まり、72mlの蒸留物が集められるまで、連続した。生成物は、ジオキソランの100%の転化率において、98.7%の純度のジオキソール、(3j)、であった。多少のプロパノールを含有する蒸留物を、0.51mの回転バンド蒸留塔で再蒸留して、ジオキソール、(3j)、沸点64~65℃、を98.6%の純度で分離した。3.66m×0.0064m直径の30%の“クリトックス(Krytox)”ヘルフルオロエーテル(Du Pont Co.)塔を60℃において分析に用いた。赤外スペクトルは、その構造と一致した。

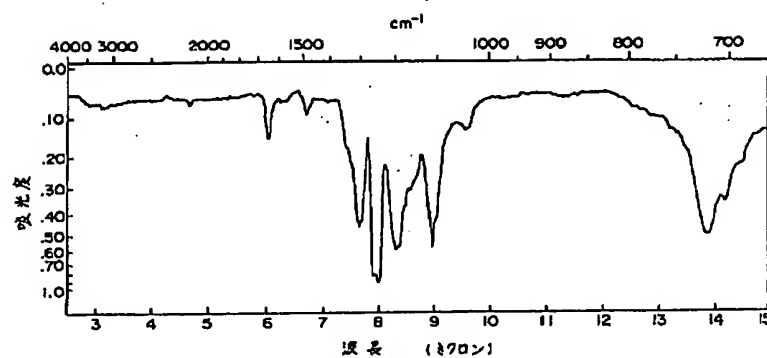
【0117】実施例21

結晶質TFE/2,2-ジフルオロ-4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソール、(3j)、コポリマー。

【0118】110ml容の振盪管に100gの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1.8gの前記ジオキソール、0.04gのビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ベルオキシジカーボネート、および10gのテトラフルオロエチレンを供給し、60~65℃に4時間加熱した。不溶性生成物を分離し、乾燥した後、2.4gの白色固体ポリマーが得られた。差動走査熱量法は、310℃に主要な結晶の融点および297℃に小さいそれを示した。F-19NMR分析は、このコポリマーが1.4モル%のジオキソール(3j)を含有することを示した。赤外スペクトルおよびF-19NMRスペクトルの両者は、このコポリマーの構造と一致した。

40 【図面の簡単な説明】
【図1】図1は、2,2-ジフルオロ-1,3-ジオキソール(3h)の赤外吸収スペクトルを示す。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 F 34/02

// C 0 7 D 317/16

317/42

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7242-4J